



[12] 发明专利申请公开说明书

[21]申请号 93115598.3

[51]Int.Cl⁵

C22B 30/04

[43]公开日 1994 年 12 月 7 日

[22]申请日 93.12.2

[71]申请人 衡阳市水口山二厂劳动服务公司化学试剂分厂

地址 421005湖南省衡阳市五一一路66号

[72]发明人 曹玲琦

[74]专利代理机构 中国有色金属工业总公司长沙公司专利事务所
代理人 蒋进 陈书诚

说明书页数:

附图页数:

[54]发明名称 特种金属砷的冶炼方法

[57]摘要

一种以三氧化二砷为原料,冶炼低杂金属砷或高纯金属砷的方法。它先采用真空升华法除去原料中的杂质,特别是除去 Sb 和 Bi,其升华炉内真空度为 0.093~0.1013MPa,温度为 300~400℃,制备出低杂三氧化二砷或高纯三氧化二砷,再用碳还原或氯化-氢化还原生产低杂金属砷或高纯金属砷。该方法比氯化-蒸馏法除杂工艺简单,成本低,产能高,对环境污染小,能生产对杂质含量有不同要求的特种金属砷。

(BJ)第 1456 号

权 利 要 求 书

1、一种以含杂质高，特别是含Sb、Bi高的三氧化二砷为原料，用碳还原法生产低杂金属砷，或用氯化一氢气还原法生产高纯金属砷的方法，其特征在于先采用真空升华法除去原料中的杂质，特别是除去Sb和Bi，制备出低杂或高纯三氧化二砷，再用碳还原，或氯化一氢气还原法生产低杂金属砷，或高纯金属砷。

2、根据权利要求1所述的生产低杂金属砷，或高纯金属砷的方法，其特征在于真空升华三氧化二砷时的真空度为0.0933~0.1013MPa，升华温度为300~400℃。

3、根据权利要求1所述的生产低杂质金属砷，或高纯金属砷的方法，其特征在于将三氧化二砷放入升华电炉内后，应先予加温，待物料中水份蒸发干后，再抽真空，开始真空升华作业。

特种金属砷的冶炼方法

本发明涉及以三氧化二砷为原料冶炼特种金属砷的方法。

众所周知，在冶炼金属砷，尤其是冶炼特种金属砷，比如：半导体工业用的高纯金属砷的过程中，金属杂质，特别是Sb、Bi等与砷性质相近的杂质的去除是一个难度较大的问题。目前，国内以三氧化二砷为原料，用碳还原法生产的金属砷含As达99%，含Sb0.4%，Bi为0.1%。日本住友金属矿山公司(SMM)为生产高纯金属砷先采用湿法冶金方法生产高纯三氧化二砷，产品含 As_2O_3 达99.9%，含Sb仍为0.011%。因此，以上述金属砷或三氧化二砷制取低杂或高纯金属砷前，都还必须用氯化——蒸馏(多次)法去除Sb、Bi等杂质。据美国1988年国际砷学术年会资料报导，日本住友金属矿山公司用上述湿法生产的高纯三氧化二砷生产半导体工业用的7N级金属砷，采用如下方法：将 As_2O_3 用HCl溶解，转化为 $AsCl_3$ ；通过连续的蒸馏、分馏和精馏除去重金属、碱和碱土金属及硅等杂质的氯化物，实现 $AsCl_3$ 的净化，由于 $SbCl_3$ 与 $AsCl_3$ 的蒸汽压很接近，只有在精馏阶段才能被分离；净化后的 $AsCl_3$ 用钨膜净化的氢气还原成金属砷；金属砷再升华进一步除去碳等杂质，从而获得7N级的高纯金属砷(“水口山科技”1993年第2~3期，《砷冶金基础及应用》选译专辑，第75—81页，原文存中南工业大学图书馆，资料号197187)氯化—蒸馏法分离砷和Sb、Bi等杂质，尽管可获得很好的除杂效果，但是存在工艺复杂，生产成本低，生产能力低，环境治理难度大等问题。

本发明的目的是为了克服上述氯化—蒸馏法除杂的不足之处，提供一种工艺简单、成本低、环境治理容易，污染小，而且产量高，并使砷和Sb、Bi等杂质很好分离的工艺，从而提供一种生产低杂金属砷，直至高纯金属砷的新工艺方法。

为实现上述目的，本发明采用真空升华法除去三氧化二砷中的杂质，特别是Sb和Bi，制备出高纯三氧化二砷，再用碳还原法生产低杂金属砷，或再用氯化—氢气还原法生产高纯金属砷。

本发明的原理是利用各种金属氧化物的升华温度和蒸汽压的不同，通过控制升华炉的温度和真空度，使三氧化二砷升华，其它金属氯化物则残留在底渣中，而达到砷与其它金属杂质分离的目的。

本发明的真空升华法，真空度控制在0.0933~0.1013MPa(兆帕)，升华温度为300~400℃。

本发明的工艺过程是将原料三氧化二砷加入自动控制的升华电炉中，先予加温，待物料中的水份蒸发干后再抽真空，使升华炉内真空度达到0.0933~0.1013MPa(700~760mmHg)，温度控制在300~400℃，让As₂O₃缓慢升华。为提高砷与其它金属杂质分离的效果，一般采用受控的多次真空升华，而且依次将上一次升华后经冷凝获得的As₂O₃，再进行下一次升华，直到获得的As₂O₃中杂质含量达到生产特种金属砷的要求。将真空升华后获得的低杂As₂O₃送入采用碳还原法冶炼金属砷的工频感应电炉中，即可生产出含Sb、Bi等杂质低的特种金属砷，比如含Sb<50PPM(0.005%)、Bi<40PPM(0.004%)的金属砷。将多次升华后获得的高纯As₂O₃用氯化氢气氯化、分液后得AsCl₃，然后用氢气

还原 AsCl_3 ，即采用氯化—氢气还原法可生产含Sb、Bi、S、Pb、Cu、Zn、K、Na、Ca、Fe等19种杂质总量 $<1 \times 10^{-6}$ 的高纯金属砷，其中： $\text{Sb} < 5 \times 10^{-7}$ 、 $\text{Bi} < 5 \times 10^{-9}$ 、 $\text{S} < 7 \times 10^{-8}$ ，而且用本发明方法生产的高纯金属砷基本上不含碳，特别有利于半导体工业使用。

本发明的实施例的技术条件和指标列于表1，其中实施例1~3，是以本发明方法生产的低杂 As_2O_3 为原料，用碳还原法生产低杂金属砷，实施例4~5是以本发明方法生产的高纯 As_2O_3 为原料，用氯化—氢气还原法生产高纯金属砷。

本发明采用真空升华法分离三氧化二砷中的金属杂质，特别是Sb和Bi，工艺简单，成本低，产能高，对环境污染小，而且操作控制灵活，能满足生产对杂质含量有不同要求的特种金属砷的需要。

本发明实施例的技术条件和指标

表一

实施例 条件和指标	实施例1	实施例2	实施例3	实施例4	实施例5
1、原料					
As ₂ O ₃ %	96.75	97.84	97.15	97.5	97.4
Sb%	0.18	0.16	0.25	0.20	0.19
Bi%	0.1	0.09	0.12	0.09	0.1
2、真空升华技术条件					
温度℃	310	400	350	315	300
真空度MPa	0.0933	0.100	0.0987	0.1007	0.1013
3、升华后的As ₂ O ₃ 技术指标					
As ₂ O ₃ %	99.96	99.95	99.95	99.9999	99.9999
Sb%	0.0045	0.0038	0.0047	4×10^{-5}	5×10^{-5}
Bi%	0.0039	0.0035	0.004	5×10^{-7}	4.5×10^{-7}
4、特种金属砷技术指标					
As%	99.90	99.91	99.90	99.9999	99.9999
Sb%	0.0048	0.0042	0.0048	4×10^{-5}	5×10^{-5}
Bi%	0.0041	0.0039	0.0041	6×10^{-7}	5×10^{-7}
19种杂质总量 [*] %				$< 1 \times 10^{-4}$	$< 1 \times 10^{-4}$

* Sb、Bi、S、Mn、Fe、Al、Ca、Zn、Pb、Cr、Cu、Cd、Ag、Co、Ni、Te、Se、K、Na